

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA

FAKULTA METALURGIE A MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ

Katedra analytické chemie a zkoušení materiálu

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Fotokatalytická degradace vybraných látek ve vodách

Photocatalytical degradation of selected compounds in water

Student:	Ladislav Svoboda
Vedoucí bakalářské práce:	doc. Ing. Petr Praus, Ph.D.
Konzultant:	Ing. Ondřej Kozák

Ostrava 2011

Zadání bakalářské práce

Student: **Ladislav Svoboda**
Studijní program: **B3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor: **3911R008 Chemické a fyzikální metody zkoušení materiálu**
Téma: **Fotokatalytická degradace vybraných látek ve vodách**
Photocatalytical degradation of selected compounds in water

Zásady pro vypracování:

1. Definice, význam a historie fotokatalytických procesů.
2. Fotokatalyzátory na bázi polovodičů. Fotokatalytické vlastnosti nanočástic polovodičů.
3. Vypracování metody pro stanovení nitrofenolů.
4. Fotokatalytický rozklad nitrofenolů pomocí nanočástic ZnS a CdS.

Seznam doporučené odborné literatury:

Kozák O., Praus P., Kočí K., Klementová M.: Preparation and characterization of ZnS nanoparticles deposited on montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 352 (2010) 244-251.
Dušek L.: Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. *Chemické listy*, 104 (2010) 546-554.
Mills A., Le Hunte S.: An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108 (1997) 1-35.
Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W.: Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Review*, 95 (1995) 69-96.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Petr Praus, Ph.D.**

Datum zadání: 30.11.2010

Datum odevzdání: 29.04.2011



prof. Ing. Zdeněk Klika, CSc.
vedoucí katedry

prof. Ing. Ludovít Dobrovský, CSc., Dr.h.c.
děkan fakulty

Zásady pro vypracování bakalářské práce

I.

Bakalářskou prací (dále jen BP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání bakalářské práce:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list + zásady pro vypracování BP | 5. Textová část BP |
| 2. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 6. Seznam použité literatury |
| 3. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | 7. Přílohy |
| 4. Obsah BP | |

ad 1) Titulním listem je originál zadání BP, který student obdrží na své oborové katedře. Za titulním listem následují tyto „Zásady pro vypracování bakalářské práce“.

ad 2) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listě (student jej obdrží na své oborové katedře) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání BP. V případě, že BP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnícké nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním BP.

ad 3) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listě česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 4) Obsah BP se uvádí na zvláštním listě. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části BP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 5)

Textová část BP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním BP;
- Vlastní rozpracování BP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků BP z hlediska stanoveného zadání.

BP nemusí obsahovat experimentální (aplikační) část.

BP bude zpracována v rozsahu min. 25 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman (nebo podobné) 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 7).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost.

U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury.

Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 6) BP bude obsahovat alespoň 10 literárních odkazů, z toho nejméně 3 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu BP.

ad 7) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části, např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Bakalářskou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra

uprostřed: BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

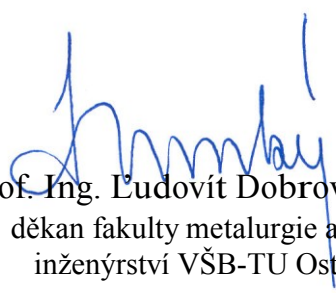
dole: Rok Jméno a příjmení

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON včetně abstraktu a klíčových slov v češtině a angličtině.

IV.

Bakalářská práce, která neodpovídá těmto zásadám, nemůže být přijata k obhajobě. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem bakalářského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2009/2010.

Ostrava 30. 11. 2009


Prof. Ing. Ludovít Dobrovský, CSc.,
Dr.h.c. děkan fakulty metalurgie a materiálového
inženýrství VŠB-TU Ostrava

ANOTACE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

SVOBODA L., *Fotokatalytická degradace vybraných látek ve vodách: bakalářská práce.*

Ostrava : VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Katedra analytické chemie a zkoušení materiálu, 2011, 32s.

Vedoucí bakalářské práce: doc. Ing. Petr Praus, Ph.D.

Bakalářská práce se zabývá fotokatalytickou degradací 4-nitrofenolu ve vodném roztoku za přítomnosti katalyzátoru ZnS-MMT. V úvodu je uveden přehled anorganických a organických polutantů vyskytujících se v odpadních vodách. V další části jsou popsány základní definice a pojmy z oboru fotochemie. Poté následuje obecný popis fungování fotokatalyzátoru na bázi polovodičů, zde jsou také vysvětleny hlavní pojmy a definice fotokatalýzy. V experimentální části jsou popsány postupy měření a výsledky fotokatalytické degradace.

KLÍČOVÁ SLOVA: Fotokatalýza, ZnS, 4-nitrofenol, oxidace, čištění odpadních vod

ANNOTATION OF BACHELOR THESIS

SVOBODA L., *Photocatalytical degradation of selected compounds in water: Bachelor*

Thesis. Ostrava : VŠB – Technical University of Ostrava, Faculty of Metallurgy and Materials Engineering, Department of Analytic Chemistry Processes, 2011, 32p. Thesis head: doc. Ing. Petr Praus, Ph.D.

This Bachelor's thesis deals with photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous solution in the presence of a catalyst ZnS-MMT. In the beginning there is an overview of organic and inorganic pollutants present in wastewater. In the next part basic definitions and concepts in the field of photochemistry are described. This is followed by a general description of the operation based semiconductor photocatalyst, there are also explained key concepts and definitions of photocatalysis. The experimental section describes the measurement procedures and results of photocatalytic degradation.

KEY WORDS: Photocatalysis, ZnS, 4-nitrophenol, oxidation, wastewater treatment

Prohlášení

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 – školní dílo);
- беру на вѣдомі, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB – TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB – TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- беру на вѣдомі, že odevzdáním své bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě

.....

podpis (jméno a příjmení studenta)

Poděkování patří mému vedoucímu bakalářské práce panu doc. Ing. Petru Prausovi Ph.D. za rady a názory k bakalářské práci a také panu Ing. Ondřeji Kozákovi za pomoc a připomínky k experimentální části bakalářské práce.

Obsah

1	Seznam použitých značek a symbolů	1
2	Úvod	3
3	Zadání a cíl projektu	3
3.1	Téma práce a její popis	3
4	Teoretická část	4
4.1	Typy látek ve vodách	4
4.1.1	Anorganické látky	4
4.1.2	Organické látky	6
4.2	Fotochemie	8
4.2.1	Záření a jeho druhy	8
4.2.2	Fotochemicky účinné obory záření	8
4.2.3	Zdroje záření v UV - VIS oblasti	9
4.2.4	Výbojkové zdroje záření	9
4.2.5	Absorpce záření ve hmotě a následné změny fyzikální a chemické	10
4.2.6	Rozdíl v průběhu reakcí chemických a fotochemických	11
4.3	Fotokatalyzátory na bázi polovodičů	12
4.3.1	Historie fotokatalytických procesů	12
4.3.2	Fotokatalytické procesy na povrchu polovodičů	13
4.3.3	Pásová struktura	14
4.3.4	Základní princip polovodičových fotokatalyzátorů	16
4.3.5	Mechanismus fotokatalytické oxidace organických látek	16
4.3.6	Mechanismus ataku organického polutantu hydroxylovými radikály	17
4.3.7	Základní modifikace ZnS	18
4.3.8	Fotokatalytická aktivita nanočásticového polovodiče ZnS	19
4.4	Metody pro stanovení nitrofenolů	19
5	Experimentální část	21
5.1	Materiály a chemikálie	21
5.2	Fotokatalytický reaktor	21
6	Výsledky experimentálních měření a jejich diskuze	23
6.1	Stanovení zbytkové koncentrace 4-nitrofenolu	23
6.2	Fotokatalytická degradace 4-nitrofenolu	24
6.3	Slepý pokus	26
7	Závěr	28
8	Seznam použité literatury	29
9	Přílohy	30

1 Seznam použitých značek a symbolů

Symbol	Jednotka	Název
A_0	(-)	absorbance na počátku
A	(-)	absorbance degradovaného PNP
c_0	(mol cm^{-3})	molární koncentrace na počátku
c	(mol cm^{-3})	molární koncentrace degradovaného PNP
c_s	(m s^{-1})	rychlost světla ve vakuu
E	(eV)	energie fotonů
E_0	(V)	standardní oxidačně-redukční potenciál
E_{bg}	(eV)	energie zakázaného pásu
E_C	(eV)	energetická hladina vodivostního pásu
E_V	(eV)	energetická hladina valenčního pásu
e^-	(-)	excitovaný elektron
f	(s^{-1})	frekvence
h^+	(-)	pozitivní díra
I_0	(-)	počet absorbovaných světelných kvant
l	(cm)	tloušťka absorbující vrstvy (délka kyvety)
n_z	(-)	počet zaniklých molekul
t	(min)	čas
ε	$(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$	molární absorpční koeficient
λ	(nm)	vlnová délka
Φ_z	(-)	kvantový výtěžek

Zkratky

AOTs	pokročilé oxidační technologie (advanced oxidation technologies)
CB	vodivostní pás (conduction band)
CEC	kationtová výměnná kapacita (cation exchange capacity)

CTA	cetyltrimethylammonium
GC	plynová chromatografie (gas chromatography)
LC	kapalinová chromatografie (liquid chromatography)
LED	dioda emitující světlo (light-emitting diode)
MMT	montmorilonit (montmorillonite)
MS	hmotnostní spektrometrie (mass spektrometry)
PNP	4-nitrofenol (p-nitrophenol)
SHE	standardní vodíková elektroda (standard hydrogen electrode)
UV	ultrafialová oblast záření
UV-A	ultrafialová oblast záření s vlnovou délkou 400 – 315 nm
VB	valenční pás (valence band)
VIS	oblast viditelného záření

2 Úvod

Jedním z nejpotřebnějších a nejrozšířenějších přírodních zdrojů na světě je voda. Jak se společnost stávala více technologicky vyspělejší, znečištění našich vod se zvyšovalo. Navíc zdroje znečištění jsou dnes evidentní v každé části světa. Jako odpověď na rozvoj a šíření kontaminace se také vyvíjejí i metody na zacházení se znečištěním. V první řadě je to kvůli snížení výdajů na čištění vod, nicméně, pokročilé čistící technologie nejsou stále zavedené ve všech sférách lidské činnosti. Následkem toho se do našich vodních zdrojů stále dostává široká škála imisí, které jsou ve vodě rozpustné a pro organizmy nebezpečné až toxické. Kvůli chemické a biologické rozmanitosti dnešních látek, životní prostředí již není schopné vstřebat a zlikvidovat potenciálně škodlivé látky. Kromě toho, po celém světě existují předpisy, které dovolují chemické znečištění vodních zdrojů, dokud není porušeno kritérium o jakosti vod.

Největším problémem pro životní prostředí jsou toxické organické látky, které nejdou biologicky odbourat. Používá se mnoho způsobů jak odstranit toxické látky jako jsou např. chlorfenoly, které jsou biologicky neodbouratelné. Jedna z metod, která se jeví být velmi účinnou, patří do skupiny, která se označuje zkratkou AOTs (advanced oxidation technologies) neboli pokročilé oxidační technologie. Patří sem tzv. heterogenní fotokatalýza, která je jednou z nejslibnějších metod při sanitaci odpadních vod. Tento proces zajišťuje efektivní degradaci organických látek a v mnoha případech kompletní mineralizaci různých organických polutantů.

3 Zadání a cíl projektu

V tomto oddílu je představeno téma této práce a cíl projektu, který má být dosažen.

3.1 *Téma práce a její popis.*

Téma: Fotokatalytická degradace vybraných látek ve vodách

Popis úkolu: Nanočástice ZnS budou použity k fotokatalytickému rozkladu 4-nitrofenolu ve vodném roztoku. Různými analytickými metodami budou sledovány stupně degradace. Cílem práce je shrnout základní poznatky o fotokatalytické degradaci na povrchu polovodičů a ověřit fotokatalytické vlastnosti nanokompozitu ZnS-MMT.

4 Teoretická část

4.1 Typy látek ve vodách

Kvalitu životního prostředí nelze lépe charakterizovat než kvalitou vody, která se v té dané oblasti vyskytuje. Ke kontaminaci vod dochází ve všech částech hydrosféry.

Přírodní voda se nikdy nevyskytuje v chemický čisté formě, ale vždy je kontaminovaná různými rozpuštěnými plyny a rozpuštěnými či nerozpuštěnými anorganickými a organickými látkami, neboť voda je velmi dobrým rozpouštědlem. Částečně se ve vodě rozpouští i látky jako je např. benzen, který řadíme mezi látky ve vodě nerozpustné. Vodu nazýváme za znečištěnou, obsahuje-li látky, které narušují její přirozené složení. Z chemického hlediska můžeme dělit látky na anorganické a organické.

4.1.1 Anorganické látky

V přírodních a užitkových vodách se anorganické látky vyskytují ve třech formách:

- kationty (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+)
- anionty (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , F^- , PO_4^{3-})
- neiontová forma (sloučeniny křemíku, boru)

Obsah těchto látek ve vodách závisí na geologických podmínkách (tvoří tzv. geogenní pozadí) a téměř všechny kovy a polokovy se ve vodách vyskytují alespoň ve stopovém množství.

Rozlišit, zda se jedná o geogenní pozadí, anebo o antropogenní znečištění, je občas velmi obtížné [1]. Tabulka 1 uvádí zdroje kovů v prostředí z antropogenního znečištění.

Z hlediska druhů a obsahů ve vodách lze anorganické kontaminanty rozdělit do 3 skupin:

- a) nejméně nebezpečné kontaminanty – sloučeniny síry (především sírany) a chloru (chloridy) – stovky až tisíce mg/l.
- b) málo toxické – kontaminanty na bázi N, P, Fe, Mn, Zn – jednotky až desátky mg/l.
- c) velmi toxické – Hg, Pb, Cd, As, V, Cr, Co, Ni – stopové prvky

Za nejnebezpečnější běžné anorganické látky lze jednoznačně považovat Hg, Cd a Pb, příp. Cr^{VI} a As, z méně běžných je pak jedním z nejtoxičtějších prvků Pu, příp. Be a Tl.

Tabulka 1 Zdroje kovů v prostředí (Synáčková 1996) [2].

Výroba	Výskyt sloučenin prvků
Těžba a zpracování rud	Fe, Zn, Hg, As, Se, Mn, Cu
Hutní průmysl	Al, Cr, Mo, Ni, Pb, V
Těžba uhlí	Fe, Al, Mn, Ni, Cu, Zn
Strojírenství, povrchová úprava kovů	Cr, Cu, Ni, Zn, Cd, Fe, Al
Chemický průmysl	Fe, Al, W, Mo, Zn, Pb, Cu, Hg
Barvy, laky, pigmenty	Hg, Cr, Pb, Zn, Ti, Al, Ba, Sr, Mn, As, Se
Buničina, papír	Ti, Zn, Al, Ba, Sr, Cr, Se, Cu, Hg
Zpracování kůže	Cr, Al, Fe
Textilní průmysl	Cu, Zn, Cr, Pb, Fe
Polygrafický průmysl	Zn, Cr, Ni, Cd, Cu, Pb
Elektrotechnika	Ag, Se, Ge, Mn, Ni, Pb, Cu, Hg
Spalování uhlí	As, Ti, Al, Ge, Mn, Ni, Pb, Cu, Hg, Be, Zn, Pb, Mo, Sb
Spalování topných olejů	V, Ni, Zn, Cu
Pesticidy	Hg, As, Cu, Zn, Ba
Průmyslová hnojiva	Cd, Mn, As
Koroze potrubí	Fe, Pb, Cu, Ni, Zn, Cr
Automobilová doprava	Pb

Většina kovů podléhá hydrolýze za vzniku málo rozpustných uhličitánů, sulfidů a fosforečnanů, proto bývá koncentrace kovů ve vodách velmi nízká, výjimku tvoří pouze alkalické kovy a částečně i vápník a hořčík.

Pravděpodobně nejvýznamnější faktor ovlivňující koncentraci kovů v podzemní vodě je jejich adsorpce na hydroxid železitý a na hydroxidy manganů. Při pH pod hodnotu 3-2,8 se začne $\text{Fe}(\text{OH})_3$ rozpouštět a kovy vázané na tento hydroxid se uvolní do vody.

Toxicky většinou působí jednoduché iontové formy, které mají velkou afinitu na enzymy nebo katalyzují rozklad koenzymů nebo ovlivňují buněčnou membránu, její permeabilitu. Toxicita také záleží na pH, teplotě a celkovém složení vody. Anorganické komplexy jsou zpravidla méně toxické [2].

4.1.2 Organické látky

Organické látky významnou měrou ovlivňují vlastnosti a jakost podzemních vod. Vody mohou obsahovat stovky a tisíce různých organických látek a není reálné je všechny analyzovat. Je proto třeba stanovit pořadí důležitosti a přímo se dnes stanovují jen nejběžnější organické látky, které mají toxické nebo jinak škodlivé účinky (karcinogeny, mutageny, teratogeny apod.) – jsou uvedeny např. v normách pitné vody. Rozšířeny jsou metody nepřímého stanovení organických látek ve vodách, které charakterizují buď celkovou koncentraci organických látek ve vodách, nebo skupiny významných škodlivin. Jde o tato běžně používaná souhrnná stanovení:

- chemická spotřeba kyslíku CHSK (angl. COD)
- biologická spotřeba kyslíku BSK (angl. BOD)
- celkový organický uhlík (angl. TOC)
- veškerý organický vázaný chlor (angl. TOCL)
- extrahovatelný organický vázaný chlor (angl. EOCL)
- veškeré organicky vázané halogeny (angl. TOX)
- extrahovatelné organicky vázané halogeny (angl. EOX)
- absorbovatelné organicky vázané halogeny (angl. AOX)

Při překročení těchto souhrnných ukazatelů je pak možné přistoupit k podrobné analýze jednotlivých organických individuí [2].

Uhlík je přítomný v atmosféře především jako CO_2 , ve vodě se nachází v různých formách jako HCO_3^- a CO_3^{2-} , a také jako uhličitanové minerály v sedimentech hornin. Každá z těchto forem je kvantitativně významnou složkou jak ve vzdušném, tak ve vodním i v suchozemském prostředí. Množství sloučenin s organickým uhlíkem je obvykle méně, ale i když se tyto sloučeniny vyskytují jen v nízké koncentraci, hrají roli mnohem více významnější než by se na první pohled mohlo zdát. Odhad celkové množství sloučenin s organickým uhlíkem je znázorněn v tabulce 2 [3].

Tabulka 2 Uhlík v globálním prostředí [3].

Rezervoár uhlíku	Hmotnost uhlíku /Pg ^a
Atmosféra	720
Pevnina	
Rostliny	830
Půdní povrchové zbytky	60
Půdní organická hmota	1 400
Rašelina	500
Fosilní paliva	5 000
Vodní prostředí (oceány)	
Živé organismy	3
Rozpuštěné organické látky	1 000
Rozpuštěné anorganické látky	37 000
Sedimentární uhličitán	20 000 000

^a Pg = pentagram = 10¹⁵ g.

Stejně jako již zmíněné anorganické látky, tak i organické látky vyskytující se ve vodách, mohou být buď přírodního, anebo antropogenního původu.

Zdroje přírodního znečištění:

- půdní a rašelinný humus
- výluhy z listí a tlejícího dřeva
- huminové látky
- mikroorganismy
- řasy

Zdroje antropogenního znečištění:

- splaškové odpadní vody
- průmyslové odpadní vody
- odpadní vody ze zemědělských závodů
- skládky
- úprava vody chlorací

4.2 Fotochemie

4.2.1 Záření a jeho druhy

Typickou vlastností záření je to, že může být hmotou pohlceno a převedeno na jiný druh energie. Šíří se konstantní rychlostí $299\,792\,458\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Na šíření zářivé energie se můžeme dívat buď z hlediska vlnového, nebo kvantového. Obvykle je však záření studováno z určitého hlediska, kdy převažuje buď vlnový, anebo částicový charakter. Pokud převažuje vlnový charakter, používá se obvykle místo označení záření přímo označení vlnění. Délka vlny λ je vzdálenost, kterou světlo urazí během jednoho kmitu, počet kmitů za sekundu je tzv. kmitočet nebo frekvence f . Základní vztah mezi těmito veličinami je dán vztahem:

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad (1)$$

Periodická vlna v elastickém prostředí vzniká tak, že v určitém místě existuje napětí, které se periodicky mění. Podle Maxwellových představ může elektrický náboj vyvolat stav napětí i v nevodíči.

Soubor všech vlnových délek záření se nazývá elektromagnetické spektrum. Patří sem radiové vlny, mikrovlny, infračervené záření, viditelné světlo, ultrafialové záření, Rentgenové záření a gama záření. Všechno elektromagnetické vlnění, od radiových vln po záření gama je kvantováno na fotony, jež popisuje vlnová délka, frekvence, energie a hybnost. Při interakci elektromagnetického záření s látkou (při průchodu nebo odrazu) může dojít k pohlcení některých částí elektromagnetického spektra. Obdobně je možné (a časté), že určitý druh látky vyzařuje pouze určité části elektromagnetického spektra [4].

4.2.2 Fotochemicky účinné obory záření

Chemické změny vyvolává nejsnáze ultrafialové a viditelné světlo.

Viditelné světlo zaujímá velmi malou oblast mezi 720 – 760 nm na červeném konci spektra a 390 – 400 nm na krátkovlnném konci spektra.

Ultrafialové záření bylo objeveno fotochemickým rozkladem AgCl. Sluneční spektrum končí asi při 290 nm a další obor ultrafialového záření lze získat jen pomocí umělých zdrojů.

Málo energetická kvanta infračerveného záření jsou jen zřídka schopna dodat molekulám potřebnou energii pro průběh chemické reakce. Naopak je známo více pochodů, při nichž toto záření působí desaktiválně, tj. fotochemicky aktivovanou soustavu energetičtějšími druhy záření vrací do původního stavu.

4.2.3 Zdroje záření v UV - VIS oblasti

Současné zdroje záření jsou založeny na způsobu vybuzení a následovné zářivé relaxaci, emisí vhodného systému atomů nebo molekul. Prakticky ve všech případech je využíváno přeměny elektrické energie v energii světelnou. V klasických zdrojích záření, jakými jsou například wolframová žárovka, zářivka či výbojka, jsou fotony emitovány náhodně z povrchu žhaveného vlákna nebo z plazmatu při elektrických výbojích, plynech, kde atomy a ionty jsou v termodynamické rovnováze. Takové zdroje emitují fotony různého druhu, o různé vlnové délce, o různé polarizaci do všech směrů.

4.2.4 Výbojkové zdroje záření

Tyto zdroje záření jsou založeny na vybuzení plynů a par tokem elektronů mezi dvěma elektrodami.

Zářivky jsou nízkotlaké rtuťové výbojky skládající se ze skleněné trubice, jejíž vnitřní povrch je pokryt vrstvou luminoforu a dvou žhavených wolframových elektrod uzavírajících konec trubice. Trubice je naplněná argonem na tlak přibližně $4 \cdot 10^2$ Pa a rtutí. Přítomnost argonu zabraňuje rozprašování materiálu elektrod, snižuje zápalné napětí výbojky a zvětšuje intenzitu rezonančních čar rtuti. Emisní spektrum zářivky bez luminoforu je čárové s nejintenzivnější čarou 253,7 nm (66% vyzářeného výkonu). Zářivka bez luminoforu je tedy intenzivním a velmi účinným zdrojem UV záření.

Zářivky jsou vhodným zdrojem fotochemicky aktivního záření, zejména pro preparativní účely, jsou prakticky studené, jejich pracovní teplota je ~ 40 °C, nedochází tedy k nežádoucímu zahřívání fotolyzovaných roztoků a vhodným výběrem zářivek s luminoforem lze měnit i spektrální oblast excitace fotolytu.

Nejpoužívanějšími zdroji fotochemicky aktivního záření jsou střednětlaké a vysokotlaké rtuťové výbojky. Tlak par v křemenné baňce dosahuje řádově 0,1 MPa v střednětlakých a až 6 MPa ve vysokotlakých výbojkách. Kromě rtuti je v baňce přimíšen argon, aby se usnadnil zápal výbojky a její stejnoměrné rozhoření. Geometrie výbojky, její tepelná izolace, tvar wolframových elektrod a elektrický příkon musí být volený tak, aby se tlak rtuti zvyšoval až do jejího úplného odpaření. To trvá zhruba 5 – 15 minut. Měrný výkon je poměrně vysoký (kolem $40 - 57 \text{ lm.W}^{-1}$, světelný tok až 20 000 lm. Emisní spektrum je prakticky čárové s nejintenzivnější čarou 365 nm. Se vzrůstajícím tlakem ve výbojce dochází k rozšiřování emisních čar a k zvýšení intenzity spektrálního kontinua mezi čarami v důsledku rekombinačních srážek v plazmatu výboje. Z emisního spektra vysokotlakých rtuťových výbojek lze poměrně snadno izolovat jednotlivé emisní čáry o vlnových délkách kolem 254, 313, 334, 365, 405, 436, 546 a 577 nm. A takové, téměř monochromatické záření využívat k fotochemickým účelům.

Výbojky mohou být zapojeny do sítě přes předřadné přístroje (tlumivka pro střídavý režim, odpor pro stejnosměrný režim). Výbojky se vyrábějí v příkonových řadách od 50 do 200 W. Výbojky se musí intenzivně chladit [5].

4.2.5 Absorpce záření ve hmotě a následné změny fyzikální a chemické

Vzájemné působení světla a hmoty závisí na tom, zda a v jaké míře je dopadající záření absorbováno. Velikost absorpce závisí na vlnové délce světla a na složení ozařované hmoty. Krátkovlnné rentgenové paprsky jsou zachycovány převážně elektrony uvnitř atomového obalu. Elektrony vnějšího atomového obalu absorbují zase ultrafialové a viditelné světlo. Obor těchto druhů záření má také největší chemickou účinnost. Tepelné paprsky mají jen zřídka chemický účinek.

Záření, které je hmotou absorbováno, přestává jako takové existovat. Jeho energie se po absorpci fotonů v atomech ozařované látky přemění v jiné druhy. Buď přejde v kinetickou energii molekul (teplo), nebo zesílí rotační a oscilační energií atomů a elektronů, což vede k přechodu do vybuzeného stavu molekul a atomů (excitace); tyto vzbuze­né částice hmoty mohou přijatou energii zase vyzářit (fotoluminiscence) anebo ji použít k chemické přeměně (vlastní fotochemická reakce).

Pro běžné fotochemické změny uvažujeme převážně jen obor ultrafialového a viditelného záření v rozmezí 200 – 800 nm (prakticky jen do 700nm).

Absorbovaná energie těchto vlnových délek může podle předchozích úvah vyvolat tři druhy změny, a to:

- a) molekulárně kinetické změny
- b) elektronické změny
- c) chemické změny, fotochemické reakce.

Různé obory absorpce termické a fotochemické mohou být u téže látky nebo soustavy od sebe odděleny nebo se mohou zčásti nebo zcela překrývat, a tím vytvořit řadu kombinací; pro přesné fotochemické práce je proto nutno vždy pracovat s monochromatickým světlem.

O tom, zda látka absorbuje některou část viditelného spektra, možno rozhodnout na první pohled podle její barvy, o bezbarvých látkách prohlašujeme zpravidla, že jejich absorpce ve viditelném spektru je nulová.

4.2.6 Rozdíl v průběhu reakcí chemických a fotochemických

Normální chemická reakce je vyznačena zpravidla jediným procesem, probíhajícím v celém objemu a po celou dobu trvání reakce, zatímco u fotochemických je nutno uvažovat odděleně mechanismy primárních a sekundárních pochodů.

Primární proces je účinek přímého vlivu světla na absorbující molekulu; sekundární procesy tvoří reakce molekul, atomů a radikálů vzniklých primárním procesem.

Je obecně známo, že k průběhu chemické reakce je zapotřebí dodat soustavě aktivační energii.

Energetické obohacení molekul před začátkem chemické reakce je možno provést několika způsoby a to:

- a) aktivace termická
- b) aktivace srážkou s elektrony nebo jinými základními částicemi hmoty
- c) aktivace fotochemické se dosahuje srážkou s fotony
- d) srážky druhého druhu
- e) aktivace pomocí katalyzátoru

Do vzbuzeného stavu se molekula dostává po absorpci fotonu tím, že elektron některého z atomů, kroužících kolem jádra, je excitován. Absorpce může vést i k oddělení elektronu.

Průběh každé fotochemické reakce závisí ovšem na povaze částic, jež vznikají primární reakcí, a na sekundárních reakcích, které mezi nimi probíhají. Dochází-li k chemické

sekundární reakci již při experimentálních podmínkách se zanedbatelnou aktivační energií anebo s energií srovnatelnou s tou, jíž je zapotřebí pro vznik primárních zplodin, pak fotochemická reakce probíhá. Rychlost reakce je pak určena rychlostí primárního procesu a ten závisí na rychlosti absorpce energie. Potřebuje-li ovšem sekundární reakce větší aktivační energii než primární, pak reakce neprobíhá a teprve zvýšení teploty umožňuje její průběh.

Světlo dodává energii přesně řečeno primárnímu stupni fotochemické reakce. Ten spočívá často v uvolňování nejrůznějších chemických vazeb, a proto je třeba k započetí reakce užít vždy záření určité frekvence. Tak zvaný fotochemický práh je mezní frekvence, pod kterou reakce nemůže probíhat. Někdy se prahová frekvence definuje také jako náhlý pokles kvantového výtěžku na nulu při určité vlnové délce.

Kvantový výtěžek je charakteristickou veličinou, která se zavádí pro fotochemické reakce a pro zánik výchozí látky (Φ_z) je definován rovnicí (2) jako poměr mezi počtem zaniklých molekul výchozí látky (n_z) a počtem absorbovaných světelných kvant (I_0) za jednotku času [6].

$$\Phi_z = \frac{n_z}{I_0} \quad (2)$$

4.3 Fotokatalyzátory na bázi polovodičů

4.3.1 Historie fotokatalytických procesů

V roce 1839 Becquerel oznámil, že po ozáření AgCl elektrody, která byla ponořena do roztoku elektrolytu a připojena k opačné elektrodě, bylo vyprodukováno elektrické napětí a vznikl tak elektrický proud. Teprve až v roce 1955 byl tento jev, kterému se říká „Becquerelův efekt“, zdůvodněn a popsán a to v průkopnické práci od pánů Brattaina a Garreta, kteří se zabývali polovodičovou elektrodou z germania a tak mohla vzniknout moderní éra fotochemie.

Historicky nejstarším procesem AOT je bezesporu Fentonova reakce, pojmenovaná podle svého objevitele, britského chemického inženýra Henryho Johna Horstmana Fentona (1854-1929), který v roce 1890 objevil oxidaci činidlem obsahujícím ionty Fe^{2+} a peroxid vodíku. V literatuře je reakce často zmiňována v souvislosti s oxidačním odbouráváním etherů, alkoholů, fenolů, aldehydů, ketonů a dále aromátů včetně polycyklických, aminů či barviv, čehož se často využívá při odbarvování odpadních vod z textilního průmyslu. Velmi významným přínosem reakce pro chemickou předúpravu odpadních průmyslových vod je

úspěšná oxidace organických halogenovaných látek, jako jsou PCB, chlorfenoly či alifatická chlorovaná rozpouštědla. Právě tato neselektivnost předurčuje Fentonovu reakci k čištění některých problematických typů průmyslových odpadních vod – např. z textilní výroby, či z farmaceutického nebo chemického průmyslu. Další výhodou je její malá náročnost na technologické vybavení. Potřebné chemikálie jsou relativně laciné, snadno dostupné a z pohledu zátěže pro životní prostředí neškodné [10].

Na přelomu minulého století byl nejpozoruhodnější sloučeninou oxid zinečnatý, který přitahoval hodně pozornosti díky jeho schopnosti rozkládat spoustu organických sloučenin a fungoval i jako senzibilizátor pro řadu anorganických fotochemických reakcí. V roce 1929 bylo známo, že bílé barvivo z TiO_2 je zodpovědné za blednutí barev a proto bylo vypracováno mnoho prací týkajících se fotoaktivity TiO_2 . Kouzlo oxidu titaničitýho jakožto pigmentu pro průmysl s barvami a pigmenty pocházelo z jeho vysokého indexu lomu (3,87 pro rutil a 2,5-3 pro ananas, zatímco index lomu diamantu je jen 2,42). Kvůli jeho fotosenzitizační činnosti se zpočátku oxid titaničitý zdál být nevhodným barvivem pro barvu, protože způsoboval prášení. Nicméně, tento nežádoucí efekt byl z velké části eliminován pigmentovým nátěrem, který vytvářel na povrchu hydratovanou vrstvu inertního oxidu, jakými jsou např. oxid křemičitý, oxid hlinitý nebo oxid zirkonia. Během 60. let minulého století bylo zpracováno již mnoho teorií, které se zabývaly fotochemickými reakcemi na polovodičích. Zájem o heterogenní fotokatalýzu se stále zvyšuje, neboť od roku 1981 bylo již o této metodě napsáno více než 2000 stránek [7].

4.3.2 Fotokatalytické procesy na povrchu polovodičů

Fotochemické procesy probíhající na povrchu polovodičů se nazývají fotokatalytické reakce. Název fotokatalýza vznikl kombinací slov fotochemie a katalýza a zahrnuje světlo a katalyzátor, které jsou nezbytné pro průběh nebo zrychlení chemické transformace. Fotokatalýza může být definována jako zrychlení fotoreakce přítomným katalyzátorem. Katalyzátor může urychlovat fotoreakci interakcí se substrátem nebo molekulami v excitovaném stavu, anebo s primárním fotoproduktem, závisící na mechanismu fotoreakce. Je-li materiál s fotokatalytickými vlastnostmi vystaven světelnému záření vhodné vlnové délky, aktivuje se jeho povrch a spustí se charakteristická reakce. Primárně vzniklý volný pár elektron-díra a hydroxylové radikály sekundárně vznikající kontaktem excitované

molekuly fotokatalyzátoru a vodní páry rozkládají přítomné organické a anorganické substance.

Mezi látky rozložitelné fotokatalýzou patří např. oxidy dusíku, oxidy síry, oxid uhelnatý, ozón, amoniak, sulfan, chlorované uhlovodíky, dioxiny, chlorbenzen, chlorfenol, jednoduché uhlovodíky (např. CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COOH , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_2H_4 , C_3H_6), aromatické uhlovodíky a jejich deriváty (benzen, fenol, toluen, ethylbenzen, o-xylen), pesticidy (Tradimefon, Primicarb, Asulam, Diazinon, atrazin) a také bakterie, viry, houby nebo částice mikroprachu. Konečným produktem pak bývají běžné a stabilní sloučeniny. Konkrétní průmyslové aplikace principu fotokatalýzy se mohou lišit především druhem katalyzátoru. Nejčastěji je používán nanokrystalický oxid titaničitý TiO_2 , který je aktivován UV-A zářením.

4.3.3 Pásová struktura

V tuhé látce (polovodiči) jsou energetické hladiny elektronů seskupené do energetických pásů. Nejvyšší zaplněný pás se nazývá valenční (VB) a nejnižší neobsazený je vodivostní pás (CB). Energetický rozdíl mezi hranami vodivostního a valenčního pásu udává nejdůležitější parametr polovodičů – energii zakázaného pásu (E_{bg}) daný vztahem (3).

Obecně, polovodiče mohou účinkovat jako senzibilizátory pro světlem indukované redoxní procesy díky jejich elektronové struktuře sestávající ze zaplněného valenčního pásu a prázdného vodivostního pásu. Absorpce fotonu s energií větší než je zakázaný pás vede k tvorbě páru elektron – díra. V nepřítomnosti vhodného akceptoru je energie disipována rekombinací během několika nanosekund. Jestliže je přítomný akceptor nebo povrchový defekt, který by zachytil elektron nebo díru, rekombinací se zabrání a může proběhnout redoxní reakce.

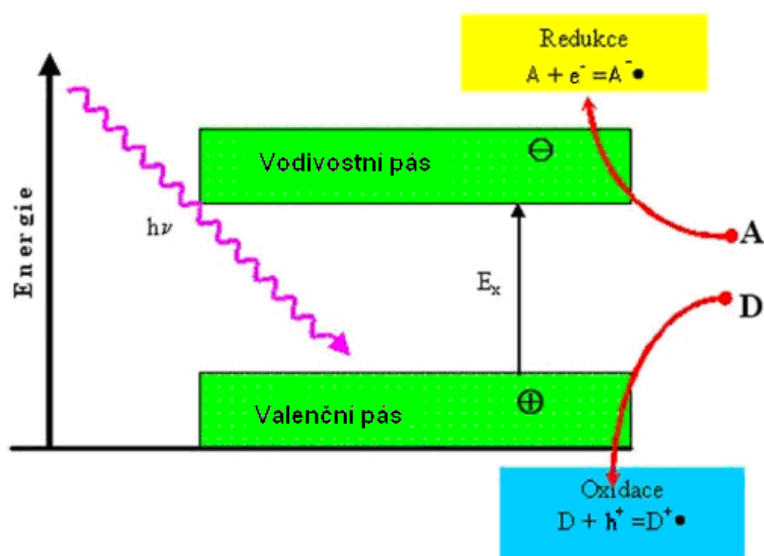
Díry valenčního pásu jsou silnými oxidanty (+1,0 až +3,5 V proti standardní vodíkové elektrodě v závislosti na typu polovodiče a pH), zatímco elektrony vodivostního pásu jsou dobrými reduktanty (+0,5 až -1,5 V proti standardní vodíkové elektrodě).

Absorpce záření s energií $E > E_{bg}$ vede tedy ke generaci párů elektron – díra, které se mohou pod vlivem elektrického pole pohybovat ve vodivostním, resp. Valenčním pásu. Výsledná nerovnovážná distribuce elektronů (e^-) a děr (h^+) způsobuje redukční nebo oxidační procesy s absorbovanými částicemi nebo povrchovými skupinami (Obr. 1).

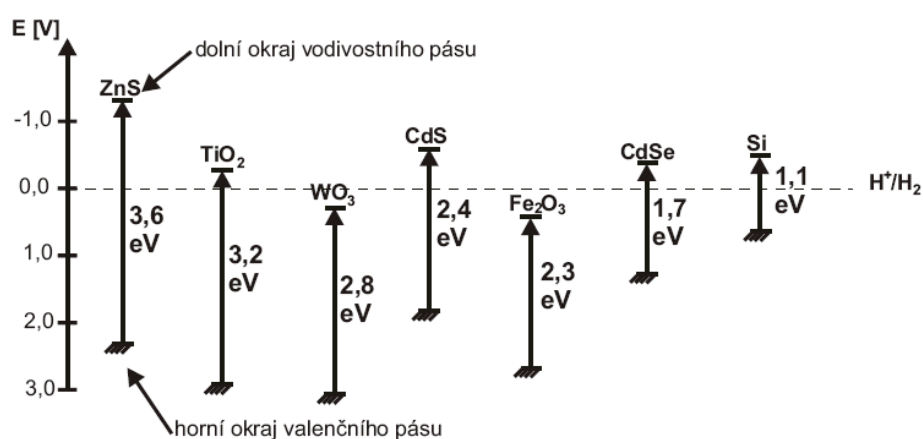
$$E_{bg} = E_C - E_V \quad (3)$$

Většina fotodegradačních reakcí organických látek využívá oxidační schopnost fotogenerovaných děr (h^+), ale musí být přítomna i redukovatelná látka (resp. akceptor elektronů). Tato podmínka je ve vodě splněna. Na povrchu polovodičové částičky tedy probíhají současně redukční a oxidační procesy (Obr. 1).

Na obrázku Obr. 2 jsou znázorněny zakázané pásy pro některé polovodičové materiály s iontovou a kovalentní vazbou [8].



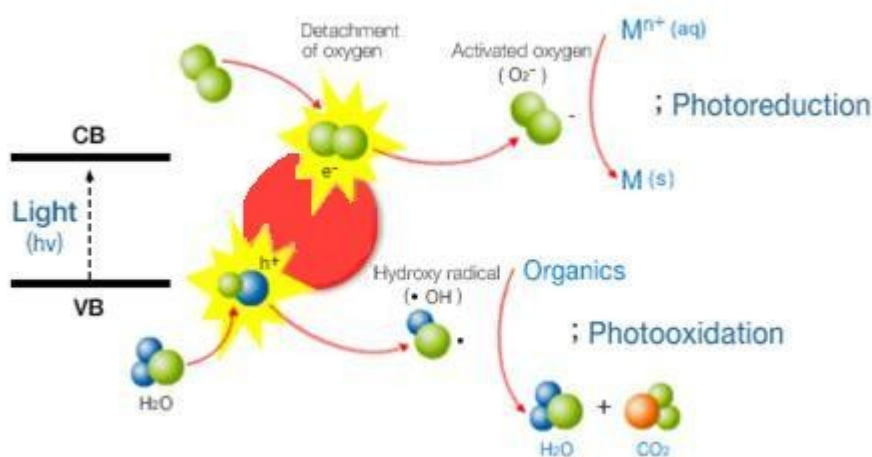
Obr. 1: Schéma pásové struktury fotokatalytického polovodiče



Obr. 2: Energetické hladiny valenčního a vodivostního pásu pro různé polovodiče ve vodném prostředí při pH 0 proti SHE

4.3.4 Základní princip polovodičových fotokatalyzátorů

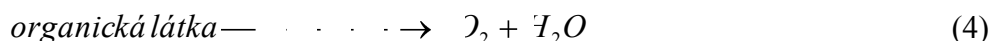
Fotokatalyzátor se ozáří fotony s energií, která je rovná anebo větší než je energie zakázaného pásu. Tím dojde k excitaci elektronu (e^-) z povrchu valenčního pásu a elektron skočí do vodivostního pásu. V místě, kde se nacházel elektron, vznikne kladně nabitá díra (h^+). Vzniklá díra má silně oxidující účinky a ve vodě sebere z OH^- elektron, tím vznikne z hydroxidového iontu hydroxidový radikál OH^\cdot , který je velmi nestabilní. Aby se tento hydroxidový radikál se silnými oxidačními vlastnostmi stal opět stabilním, sebere z nejbližší organické látky elektron. Tímto způsobem se organická látka rozkládá a na konci se z ní stane oxid uhličitý a voda (Obr. 3) [9]. Ovšem existuje i reakce, při které dojde k rekombinaci e^- a h^+ , uvolní se teplo a následná oxidace nebo redukce se tudíž nekoná.



Obr. 3: Schéma procesů probíhajících při fotochemické reakci.

4.3.5 Mechanismus fotokatalytické oxidace organických látek

Tento mechanismus je možné vyjádřit jednoduchým schématem:



Ve vodní suspenzi fotokatalyzátoru vznikají po ozáření UV zářením s energií větší, než je šířka zakázaného pásu daného fotokatalyzátoru velmi reaktivní radikály OH^\cdot . Radikály OH^\cdot mají velkou oxidační schopnost a oxidují různé organické látky. Přehled nejběžnějších oxidačních činidel je v příloze č. 1.

4.3.6 Mechanismus ataku organického polutantu hydroxylovými radikály

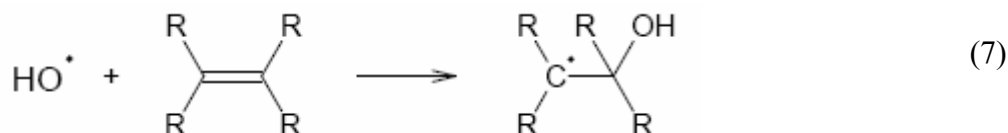
Hydroxidový radikál je hned po fluoru druhým nejsilnějším oxidačním činidlem. Ačkoliv jde o částici s krátkou dobou života, její reaktivita je extrémně vysoká – rychlostní konstanty pro reakce druhého řádu s organickým substrátem dosahují hodnot $10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Organický polutant může být napaden třemi způsoby:

- atakem $\text{OH}\cdot$ doprovázeným přenosem protonu
- atakem $\text{OH}\cdot$ ve smyslu elektrofilní adice
- atakem $\text{OH}\cdot$ za současně probíhajícího přenosu elektronu

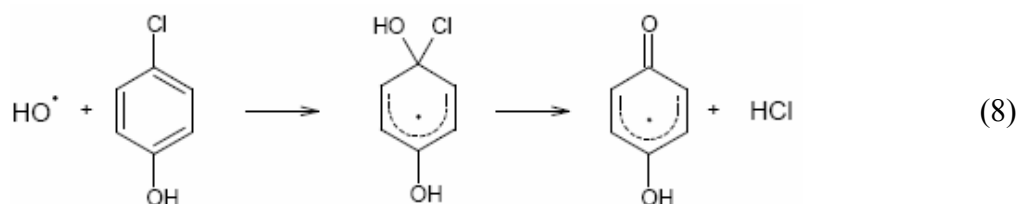
Při ataku $\text{OH}\cdot$ doprovázeném přenosem protonu se z polutantu stává organický radikál, který dále reaguje s O_2 za vzniku peroxyradikálu:



Následující řetězové reakce s radikálovým mechanismem vedou ke vzniku CO_2 , H_2O a anorganických solí. Obsahuje-li polutant dvojné vazby, uplatňuje se elektrofilní adice:



Tímto mechanismem se vysvětluje např. dechlorace jinak obtížně odbouratelných chlorfenolů:



Kromě atomu vodíku může hydroxylový radikál z polutantu odtrhnout také elektron:



Tento mechanismus je upřednostněn, pokud molekula polutantu nemá dvojné vazby, obsahuje vazby C-X (kde X je halogen) nebo je stericky stíněna [10].

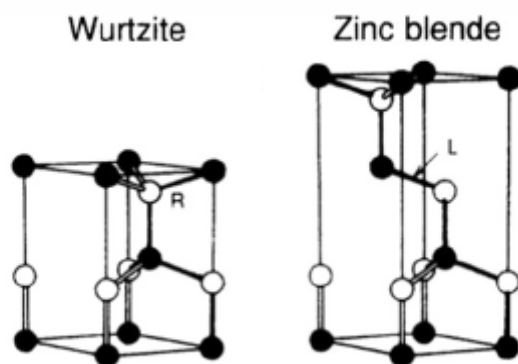
Nicméně, koncentrace HO^\bullet klesá v přítomnosti HCO_3^- , CO_3^{2-} či Cl^- , které zachycují hydroxylové radikály a snižují tak účinnost degradace polutantů.



Z tohoto důvodu se degradace realizují nejlépe v kyselém prostředí.

4.3.7 Základní modifikace ZnS

Sulfid zinečnatý (ZnS) je jedním z prvně objevených polovodičů. Jeho již tradičně pozoruhodná přizpůsobivost a všestrannost vzbuzuje naděje na objevení nových neobvyklých vlastností a na využití v různých aplikacích jako jsou např. světlo emitující diody LED, ploché panelové displeje, fotokatalyzátoru pro čištění odpadních vod, infračervená okna, senzory, lasery a mnoho dalších. Morfologie ZnS se na nano-úrovni jeví být jednou z nejbohatších mezi všemi anorganickými polovodiči. Jeho atomová struktura a chemické vlastnosti jsou porovnatelné se známějším polovodičem ZnO. Nicméně, určité vlastnosti náležící pouze ZnS jsou oproti ZnO unikátní a také výhodnější. Patří sem např. větší šířka zakázaného pásu $\sim 3,72$ eV pro kubický sfalerit (ZB) a $\sim 3,77$ eV pro hexagonální ZnS wurtzit (WZ), zatímco u ZnO je šířka zakázaného pásu $\sim 3,4$ eV.



Obr. 4: Základní modifikace ZnS (wurtzit a sfalerit)

4.3.8 Fotokatalytická aktivita nanočásticového polovodiče ZnS

ZnS je polovodič s velmi velkou mezerou mezi valenčním a vodivostním pásem a s pozoruhodnou chemickou stabilitou proti oxidaci a hydrolýze. Tyto vlastnosti jsou zachované, i když se velikost částic smrskne jen na pár nanometrů. Nanočástice ZnS jsou velmi zajímavou látkou pro katalytickou činnost především v oblastech, kde může být agresivní prostředí. Elektrické vlastnosti a zakázaný pás ZnS je možno snadno upravovat dopováním různými základními prvky jako je např. Ag nebo Cd. Kromě toho je ZnS dostupné ve velkém množství a je netoxické.

Nicméně ZnS může hrát významnou roli jako katalyzátor při ochraně životního prostředí díky jeho schopnosti odstranit z vod organické a toxické polutanty. ZnS nanomateriály již byly použity k fotokatalytické degradaci organických látek, jako jsou barviva, PNP a halogenderiváty benzenu. Různá studie dokazují, že nanočástice ZnS jsou dobrými fotokatalyzátory a to hlavně díky velmi rychlému generování párů elektron-díra při fotoexcitaci a vysoce zápornému redukčnímu potenciálu excitovaných elektronů [11].

4.4 Metody pro stanovení nitrofenolů

Fenoly a jejich deriváty patří k tzv. prioritním polutantům, které se do životního prostředí dostávají z různých, zejména antropogenních zdrojů. Nejčastějšími zdroji fenolů a jejich derivátů ve složkách životního prostředí jsou průmyslová výroba (fenoly zde mohou být jako hlavními produkty výroby, tak i odpadními produkty), pesticidní přípravky, degradační produkty neiontových tenzidů. Fenoly a jejich deriváty (zejména jde o nitroderiváty a chlorované deriváty) patří mezi toxické a karcinogenní látky. Z těchto důvodů je sledování jejich obsahu ve složkách životního prostředí velmi důležité.

Individuální stanovení nitrofenolů ve vodách se provádí podle normy ČSN EN ISO 17495 (75 7546) Jakost vod – Stanovení vybraných nitrofenolů - Metoda plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí po extrakci tuhou fází.

Norma uvádí stanovení vybraných nitrofenolů (isomery nitrofenolu, methylnitrofenoly, dinitrofenolu, dichloronitrofenolu a dimethylnitrofenolu) po extrakci tuhou fází z okyseleného roztoku vzorku. Po eluci rozpouštědlem z tuhé fáze následuje derivatizace diazomethanem a stanovení metodou GC-MS.

Kromě uvedené normované metody je možné nitrofenoly a jejich další deriváty stanovovat pomocí dalších instrumentálních analytických technik. Jako vhodné analytické techniky lze uvést zejména chromatografické techniky (GC, LC) s různými typy detekcí (MS, UV-VIS, fluorescenční, elektrochemická detekce), kapilární elektroforézu s UV-VIS spektrometrií a také voltmetrické techniky, které umožňují velmi citlivé stanovení vybraných nitrofenolů [12].

5 Experimentální část

5.1 Materiály a chemikálie

Všechny chemikálie byly analytické kvality. Na experimentální část se použil již připravený katalyzátor ZnS-MMT o velikosti částic 3-5 nm s energií zakázaného pásu 3.89 ± 0.03 eV, který byl vyroben na katedře analytické chemie a zkoušení materiálů, VŠB-Technická univerzita Ostrava, podle návodu [13]. Příprava katalyzátoru probíhala následovně.

Do vodného roztoku $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ se za intenzivního míchání přikapávala směs vodného roztoku Na_2S a cetyltrimethylammonia (CTA), pH roztoku se udržovalo mezi 6 a 7. Takto vzniklá suspenze ZnS-CTA se pak přes noc třepala s MMT (montmorilonit SWy 2, bohatý na Na^+ ionty (Crook County, Wyoming) s CEC 1.21 ± 0.06 meq.g⁻¹, velikost částic < 5 μm – upraveno sedimentací) v poměru 1g MMT na 0,5 l této suspenze o koncentraci 2 mol.cm⁻³. Tato směs se pak odstředila, filtrovala a sušila při 60-70°C.

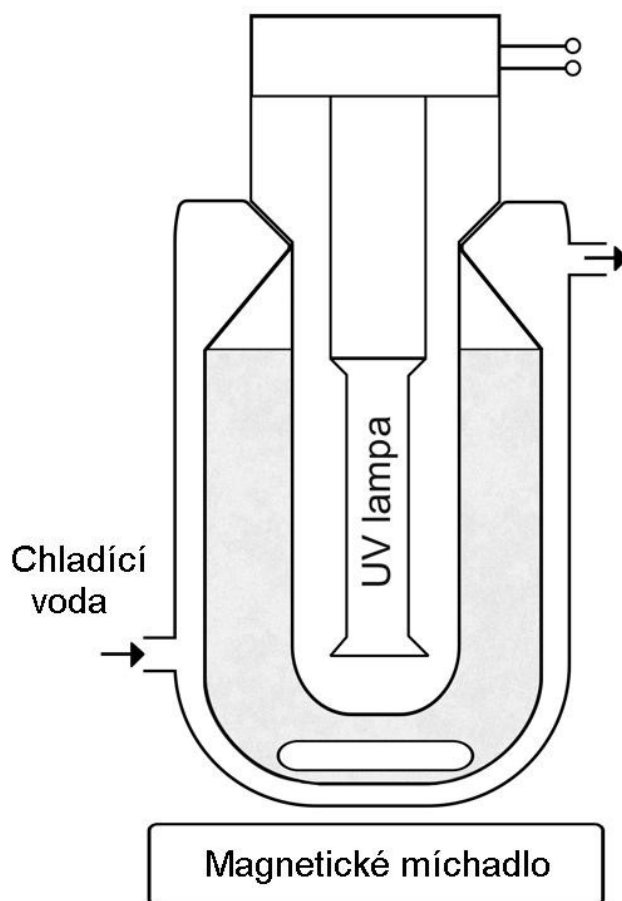
Na přípravu zásobního roztoku o koncentraci 10 mol.cm⁻³ byla použita prášková forma 99,5% 4-nitrofenolu (Lach-Ner, Česká republika). Na ředění roztoků se používala deionizovaná voda vyrobená reverzní osmózou (Aqua Osmotic, Česká republika).

5.2 Fotokatalytický reaktor

Experimentální fotokatalytický reaktor na degradaci různých polutantů byl postaven v laboratoři HB412, katedry analytické chemie a zkoušení materiálu. Schéma experimentálního reaktoru je uvedeno na Obr. 5, fotografie jsou v příloze 6.

Ručně zhotovený vsádkový reaktor se skládal ze dvou skleněných plášťů, mezi kterými proudila chladicí voda temperována termostatem na teplotu 20°C a udržovala tak stálou teplotu reakční směsi.

Uvnitř reaktoru byla reakční směs o koncentraci 0,5 mol.cm⁻³, která se vždy prvních 10 minut intenzivně míchala, aby byla směs PNP a ZnS-MMT dobře promíchaná v celém obsahu, dále aby se rychleji v celé reakční směsi ustálila teplota na 20°C a také, aby se do reakční směsi dostalo co nejvíce kyslíku, který se pak také podílel na degradaci PNP. Na dně reaktoru bylo magnetické míchadlo, v centru reaktoru byla umístěná křemenná trubice, ve které se nacházela 8 W Hg lampa ($\lambda=254$ nm).

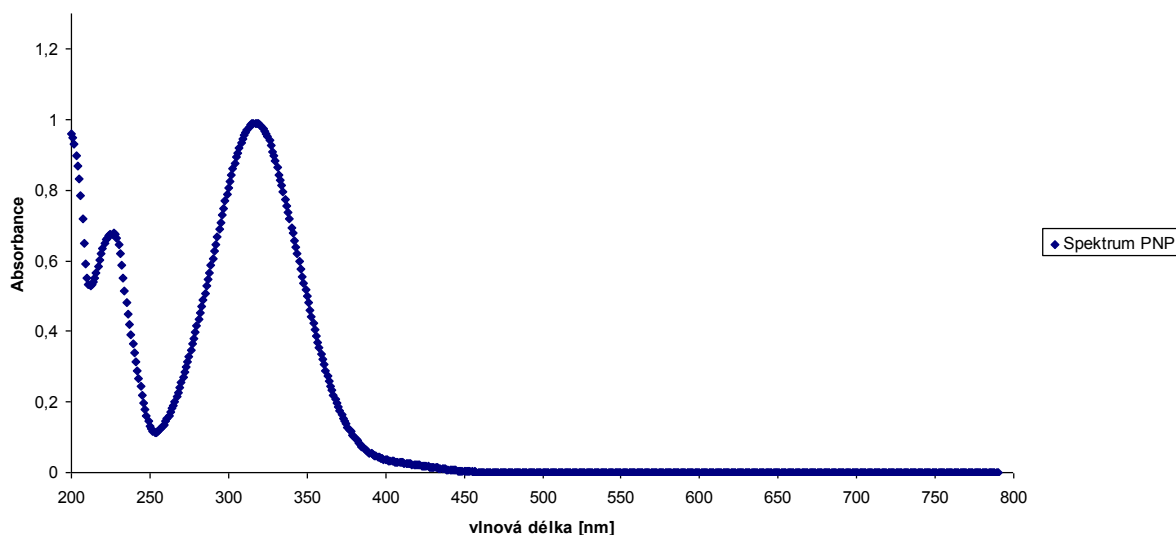


Obr. 5: Schéma experimentálního reaktoru pro fotokatalytickou degradaci 4-nitrofenolu

6 Výsledky experimentálních měření a jejich diskuze

6.1 Stanovení zbytkové koncentrace 4-nitrofenolu

Aby se mohla stanovit měnící se koncentrace PNP při fotodegradaci, musela se nejprve najít vhodná vlnová délka, která by byla pro PNP charakteristická. Tato vlnová délka se zjistila měřením celého spektra na UV-VIS spektrometru Lambda 35 (Perkin Elmer, USA) v rozsahu vlnových délek 200-800 nm. Optimální koncentrace standardního roztoku PNP byla stanovena na $0,1 \text{ mol.cm}^{-3}$. Při této koncentraci byla maximální absorbance PNP blízko 1 a vlnová délka PNP byla stanovena na 317 nm (Obr. 6).



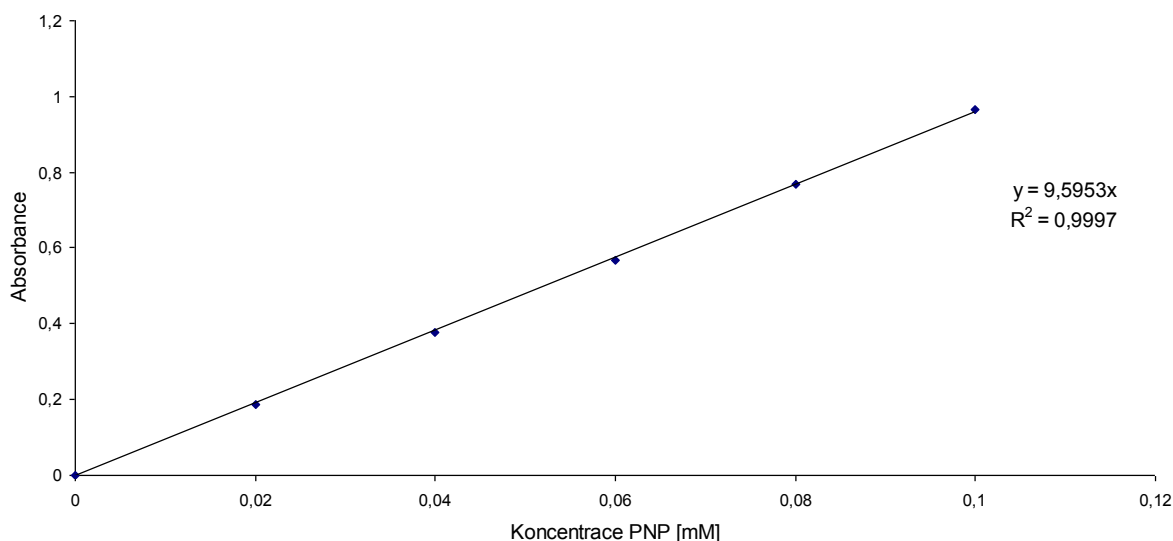
Obr. 6: Spektrum 0,1 mM 4-nitrofenolu

Pro přesné určení koncentrace degradovaného PNP se dále potřebovala určit rovnice regrese. Ze zásobního roztoku PNP o objemu 2 l a koncentraci $c_0 = 10 \text{ mol.cm}^{-3}$ se připravily standardy na kalibrační křivku o koncentracích 0,1; 0,08; 0,06; 0,04 a 0,02 mol.cm^{-3} a pro každý standard se změřila a zaznamenala absorbance před a po ozařování, tabulka s daty je v příloze č. 3.

Závislost absorbance na koncentraci absorbující látky a na tloušťce její vrstvy je dána Lambert-Beerovým zákonem:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c_k \quad (13)$$

Z takto naměřených a vypočtených koncentrací se sestavila kalibrační křivka a zjistila se rovnice regrese (Obr. 7).

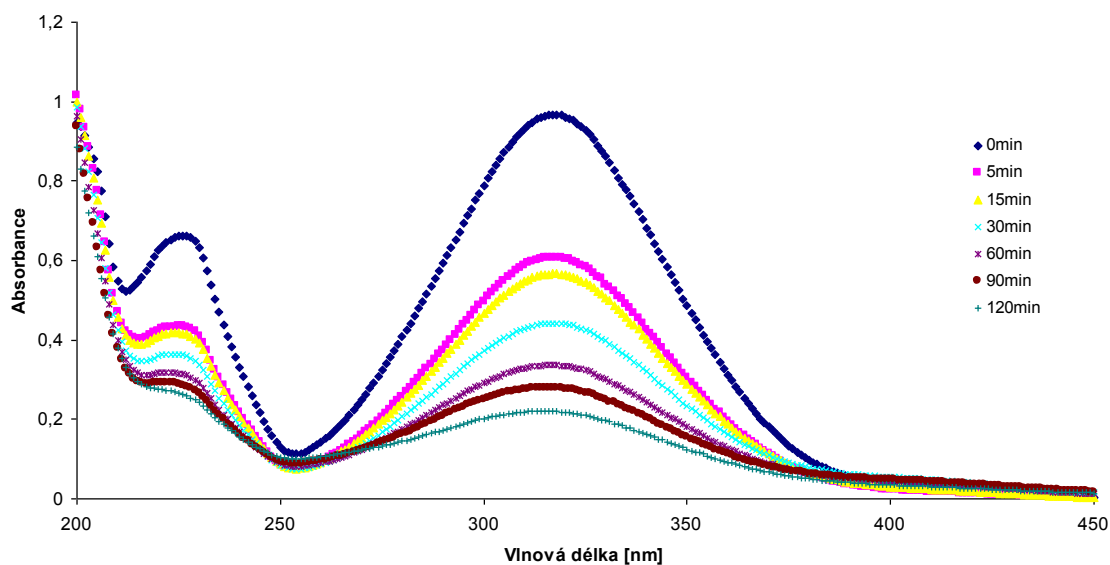


Obr. 7: Kalibrační křivka 4-nitrofenolu

6.2 Fotokatalytická degradace 4-nitrofenolu

Reakční směs o objemu 70 cm^3 s $0,1 \text{ g}$ katalyzátoru byla ozařována vždy určitou dobu, a pak se tato směs separovala pomocí odstředivky. Změna barvy roztoku 4-nitrofenolu byla kvantitativně měřená na UV-VIS spektrometru.

Jak již bylo řečeno, UV spektra byla změřená až po separaci roztoku PNP a nanokompozitu ZnS-MMT. Aby bylo možné sledovat postupné mizení 4-nitrofenolu byla zaznamenána všechna spektra v rozsahu 200 až 800 nm s rostoucí dobou ozařování. Typická spektra postupně degradovaného PNP jsou ukázána na Obr. 8. Již po 5 minutách kleslá koncentrace o 36%. Nejdelší doba ozařování byla 2 hodiny, po této době klesla původní koncentrace PNP o 77%.



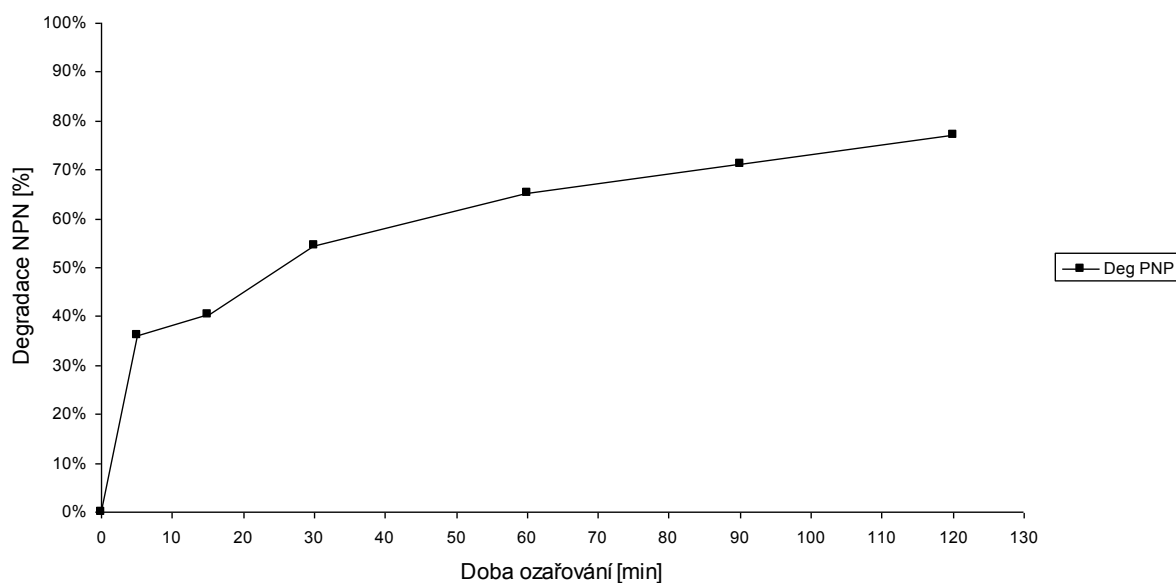
Obr. 8: Absorpční spektra degradovaného 0.1mM 4-nitrofenolu.

Hodnota pH se nijak neupravovala a pohybovala se před i po degradaci kolem 5,8-6.

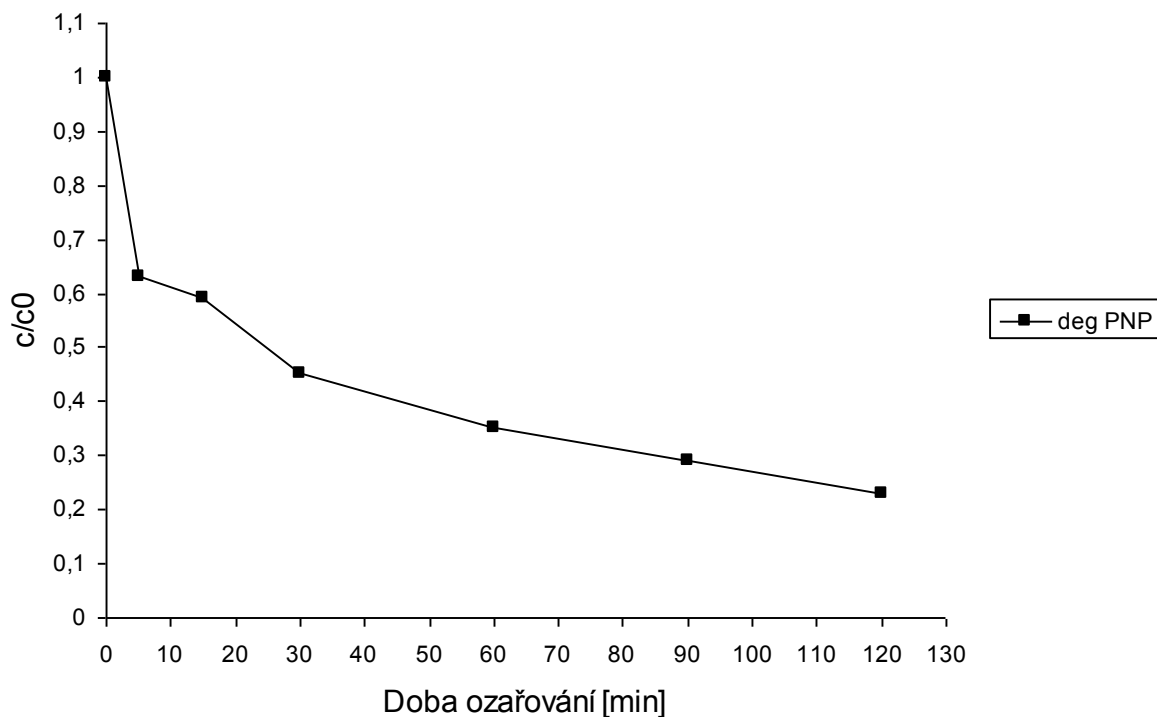
Účinnost degradace byla vypočítána podle následujícího vztahu:

$$\text{Degradace}(\%) = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (14)$$

Vypočtená data pro sestavení grafu závislosti doby ozařování na procentuální degradaci PNP (Obr. 9) jsou v příloze č. 4.



Obr. 9: Kinetická křivka degradace PNP



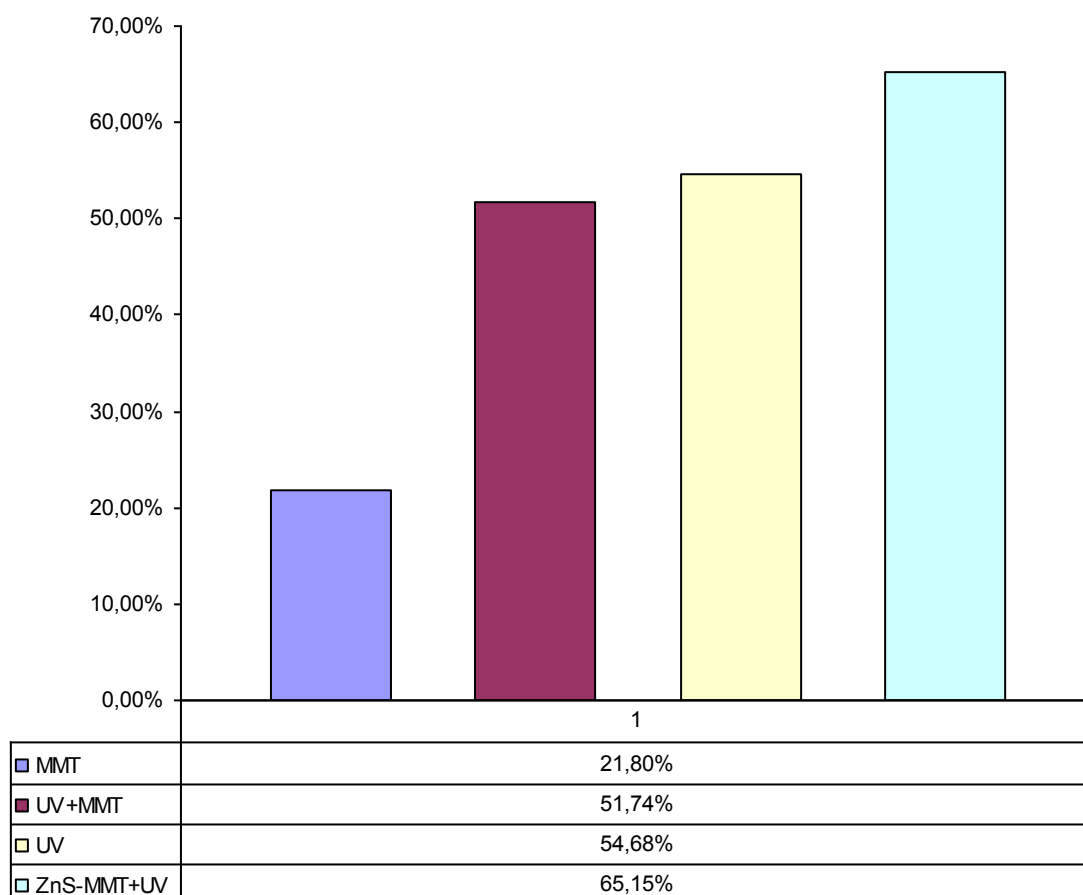
Obr. 10: Závislost změny koncentrace 4-nitrofenolu na době ozařování

Z Obr. 10 je vidět, že se zvyšující se dobou ozařování klesá rychlost degradace. To může být způsobeno úbytkem kyslíku v reakční směsi, neboť reaktor byl shora uzavřen. pH se neupravovalo a v roztoku mohly časem vzniknout HCO_3^- ionty, které jsou známé jako lapači hydroxylových radikálů.

6.3 Slepý pokus

Pro ověření fotokatalytické reakce vyvolané nanokompozitem ZnS-MMT byly provedeny následující měření.

V prvním případě se míchal roztok 4-nitrofenolu s čistým montmorilonitem (0,1g), v druhém případě byla reakční směs ozařována UV lampou v přítomnosti čistého montmorilonitu, v posledním případě se roztok ozařoval pouze UV lampou bez přítomnosti katalyzátoru či montmorilonitu. Všechna tato měření se vždy prováděla po dobu 1 hodiny a případný úbytek 4-nitrofenolu byl porovnán s roztokem, který byl po dobu 1 hodiny ozařován za přítomnosti ZnS-MMT.



Obr. 11: Stupeň degradace PNP po 1 hodině při slepých pokusech

Z Obr. 11 je jasné patrné, že největší procentuální podíl degradace byl dosažen za použití ZnS-MMT a UV záření. Montmorilonit není polovodič a tudíž zde nemohla proběhnout klasická fotokatalytická degradace, úbytek množství 4-nitrofenolu za přítomnosti pouze MMT a bez účasti UV záření mohl být způsoben sorbcí fenolu na MMT, zčásti se na poklesu výchozí koncentrace PNP mohl podílet i kyslík rozpuštěný ve vodě. Když porovnáme stupně degradace u druhého a třetího pokusu, je vidět, že za přítomnosti MMT a UV záření je degradace menší než za použití samotného UV záření. To může být zapříčiněné stíněním částic MMT a UV záření se tak nedostane k molekulám PNP, které jsou od lampy více vzdálené. Data z měření jsou v příloze č. 5.

7 Závěr

Cílem této práce bylo ověřit fotokatalytickou aktivitu nanočásticového kompozitu ZnS-MMT při rozkladu 4-nitrofenolu a popsat procesy fotokatalytické oxidace, které probíhají na nanočásticových polovodičích.

Nanočástice ZnS-MMT v této studii vykazují vysokou fotokatalytickou aktivitu při degradaci 4-nitrofenolu. Degradace PNP byla kvantitativně sledována UV-VIS spektroskopií. Meziprodukty fotokatalytické degradace nebyly v této práci monitorovány. Roztok o koncentraci $0,1 \text{ mol.cm}^{-3}$ byl po dvou hodinách z 77% degradován. Během prvních 5 minut klesla výchozí koncentrace o 36%, postupem času se rychlost degradace snižovala.

Je známo, že při fotokatalytické degradaci záleží na mnoha důležitých faktorech, jakými jsou např. velikost částic katalyzátoru, hodnota pH, ve kterém reakce probíhá, kvalita míchání reakční směsi a také na výchozí koncentraci polutantů a množství katalyzátoru a v neposlední řadě také na geometrii reaktoru a intenzitě ozařování světlem o určité vlnové délce.

Tato práce představuje první krok při hledání vhodného katalyzátoru pro sanitaci odpadních vod. Avšak k uvedení ZnS-MMT do praxe je ještě dlouhá cesta zahrnující zejména nalezení optimálních podmínek pro fotooxidaci a případně i nalezení prvků k dopování ZnS, které by umožnily fotokatalytickou oxidaci v oblasti viditelného světla, tím by klesly i náklady na čištění odpadních vod.

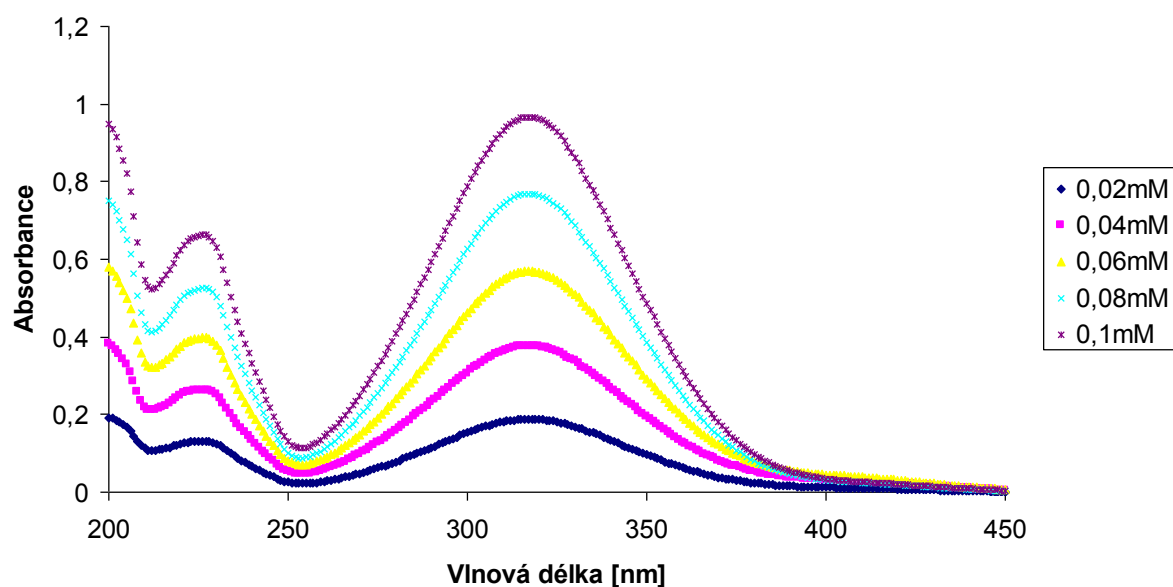
8 Seznam použité literatury

- [1] Pitter P., *Hydrochemie*, VŠCHT, Praha, 2009.
- [2] Šraček O., Datel J., Mls J., *Kontaminační hydrogeologie*, Karolinum, Praha, 2000.
- [3] Duffy J. S., vanLoon W. G., *Environmental chemistry*, Oxford, Oxford, 2005.
- [4] Kubal J., *Základy fotochemie*, Academia, Praha, 1969.
- [5] Majer J., Řehák V., *Teoretická a praktická fotochemie*, Vysoká škola chemicko-technologická v Pardubicích, Pardubice, 1983.
- [6] DePuy H. C., Chapman L. O., *Molekulové reakce a fotochemie*, SNTL, Praha, 1978.
- [7] Mills A., Hunte L. S., *An overview of semiconductor photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology, Chemistry 108 (1997) 1-35.
- [8] Pekař M., Klučáková M., Veselý M., Čeppan M., *Fyzikální chemie a fotochemie*, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno, 2003.
- [9] Dostupné online z : <http://www.photocatalyst.co.jp/e/toha/toha.htm>.
- [10] Dušek L., *Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály*, Chemické listy 104 (2010) 846-854.
- [11] Fang X., Zhai T., Gautam K. U., Li L., Wu L., Bando Y., Golberg D., *ZnS nanostructures: From synthesis to applications*, Progress in Materials Science, 56 (2011) 175-287.
- [12] *Stanovení nitrofenolů v odpadních vodách kapilární elektroforézou*.
Dostupné online z: <http://ach.upol.cz/user-files/files/achzp-7.pdf>
- [13] Kozák O., Praus P., Kočí K., Klementová M., *Preparation and characterization of ZnS nanoparticles deposited on montmorillonite*, Journal of Colloid and Interface Science, 352 (2010) 244-251.

9 Přílohy

Příloha č. 1: Přehled oxidačních činidel používaných pro úpravu vody a jejich standardních oxidačně-redukčních potenciálů E^0 při teplotě 25°C

Činidlo	Reakce	E^0 [V]
Fluor	$F_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2HF(aq)$	3,03
Hydroxylové radikály	$OH^\bullet + H^+ + e^- \leftrightarrow H_2O$	2,80
Singletový kyslík	$O^1 + H^+ + e^- \leftrightarrow H_2O$	2,42
Ozon	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2O + O_2$	2,07
Peroxydisíran sodný	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \leftrightarrow 2SO_4^{2-}$	2,01
Peroxid vodíku	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1,78
Hydroperoxylový radikál	$2HOO^\bullet + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H_2O + O_2$	1,70
Manganistan draselný	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,68
Oxid chloričitý	$ClO_2 + 4H^+ + 5e^- \leftrightarrow Cl^- + 2H_2O$	1,57
Dichroman draselný	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,38
Chlor	$Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Cl^-$	1,36
Kyslík rozpuštěný ve vodě	$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2O$	1,22
	$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2O_2$	0,68



Příloha č. 2: Spektrum PNP standardů

Příloha č. 3: Tabulka naměřených a vypočtených hodnot při degradaci 4-nitrofenolu

A ₀	0,9668	0,9510	0,9510	0,9741	0,9656	0,9650	0,9611
A	0,9668	0,6077	0,5662	0,4427	0,3365	0,2794	0,2197
c ₀ [mM]	0,1	0,1	0,1	0,102	0,1	0,1	0,1
c [mM]	0,1	0,063	0,06	0,046	0,035	0,029	0,023
c/c ₀	1	0,63	0,59	0,45	0,35	0,29	0,23
t [min]	0	5	15	30	60	90	120
$\lambda = 317\text{nm}$							

Příloha č. 4: Tabulka závislosti doby ozařování na % degradaci 4-nitrofenolu.

Doba ozařování [min]	0	5	15	30	60	90	120
Degradace [%]	0	36,1	40,5	54,6	65,2	71,1	77,1

Příloha č. 5 Tabulka naměřených a vypočtených hodnot slepých pokusů při degradaci 4-nitrofenolu

	MMT	UV+MMT	UV	ZnS-MMT
A ₀	0,9510	0,9510	0,9510	0,9656
A	0,7437	0,4590	0,4310	0,3365
c ₀ [mM]	0,1	0,1	0,1	0,1
c [mM]	0,078	0,048	0,045	0,035
c/c ₀	0,78	0,48	0,45	0,35
deg [%]	21,80	51,7	54,68	65,15
t=60min				
$\lambda = 317\text{nm}$				

Příloha č. 6 Fotografie fotokatalytického reaktoru

